



TITLE:

Magnetic Structure of α - and β - Mn Metals : a Tight-Binding Calculation(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

佐々木, 健

CITATION:

佐々木, 健. Magnetic Structure of α - and β - Mn Metals : a Tight-Binding Calculation(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(6): 17-21

ISSUE DATE:

1982-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90510>

RIGHT:

Magnetic Structure of α - and β -Mn Metals

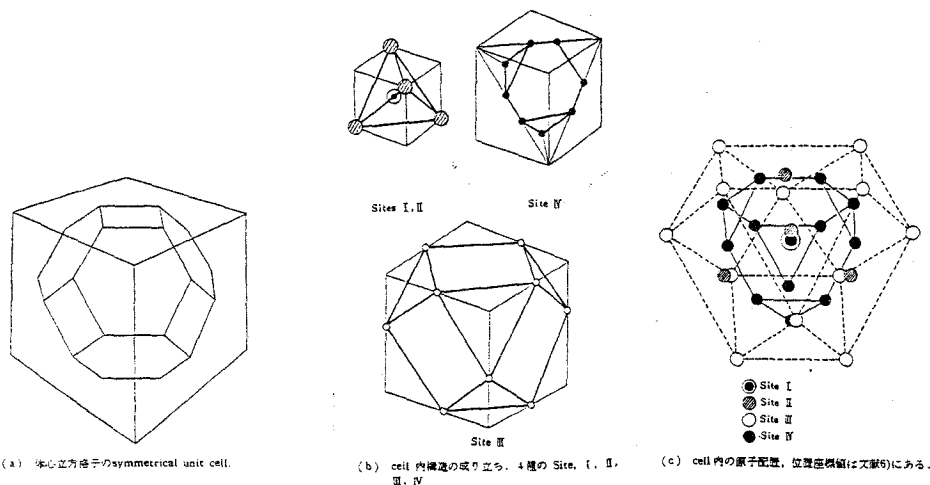
— a Tight-Binding Calculation

原 研 佐々木 健

1. α -Mn と β -Mn の結晶構造と磁性

マンガンの単体には4つの相の存在が知られている。¹⁾ α (710°C以下), β (710 ~ 1079°C), γ (1079 ~ 1143°C), および δ (1143 ~ 1244°C) の4相である。格点の中はその相が安定な温度範囲を示す。このうち、 β 相は常温まで quench され、 γ 相もわずかに不純物を入れると quench できる。 δ 相は低温ではえられない。

これらの相の磁性は、その結晶構造に大きく依存している。判っている順に挙げると、 γ -Mnの結晶構造は fcc であり、 $T_N \sim 500$ K の collinear 反強磁性体である。浅野・山下は反強磁性状態のバンド構造を KKR 法で計算して、磁気構造を論じている。²⁾ 次に、 α -Mnの結晶構造は複雑で、³⁾ 第1図に示すように、29個 (site I に1個, site II に4個, site III と IV には12個ずつ) の原子からなる symmetric unit cell が bcc 格子を組んでいて、 $T_N \sim 95$ K の non-collinear 反強磁性を示す。⁴⁾ 4種の site にある磁気モーメントの大きさは、山田・岡富達によって決定され、⁵⁾ 第1表に与えられている。はじめに仮定された form factors f_1, f_2, f_3 によって、磁気モーメントの推定値は多少異なっているが、site のまわりからの孤立性が強いほど、磁気モーメントは大きくなっている。そして、29個の磁気モーメントは、互いにある角度をもつて、^{1,4)} 異なる方向を指している。最後に、 β -Mnは第2図に示すように、unit



第1図 α -Mnの結晶構造

cell 中に 20 個 (site I に 8 個、site II に 12 個) の原子を含み、純度のよいものは、1.1 K まで温度を下げて非磁性のままである。しかし、他の元素を加えて、格子定数を約 0.1% ほど広げると、熔け込んだ不純物がもともと non-magnetic であっても、4.2 K では反強磁性となる。⁵⁾ このような β -Mn 合金の反強磁性の構造を調べるため、最近、原研において、 β -Mn Co 30% 合金の中性子回折実験が行われた。⁶⁾ まだ予備的実験であるが、11.7 K において、nuclear peaks [110] と [111] の間に、broad な magnetic peak が見出された。これは 55.5 K まで消えない。幅が広いことは、この反強磁性構造が場所的にかなり fluctuate していることを暗示している。今後の精しい研究に注目したい。

2. Tight-Binding 法による d バンド

構造の計算

このような polymorphism と magnetism の相関を調べる目的で、 α -Mn と β -Mn の d 電子のバンド構造の計算を行なっている。現在の計算機の能力では、 γ -Mn について浅野・山下が行なったような KKR 法による sophisticated な計算は、²⁾ 結晶構造の複雑な α や β -Mn の場合には不可能である。そこで、より簡単な tight-binding 法による計算を行なうことにした。⁷⁾

site	$\mu(f_1)$	$\mu(f_2)$	$\mu(f_3)$
I	1.78	2.06	2.32 (μ_B)
II	1.60	1.79	1.99
III-1	0.53	0.62	0.72
III-2	0.54	0.57	0.62
IV-1	0.21	0.22	0.17
IV-2	0.26	0.31	0.37

表 1 α -Mn の各 site の磁気能率

系のハミルトニアンを次の見慣れた形にとる。

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{(iS)} \sum_{(j,t)} \sum_{\mu\nu\sigma} T_{(iS)(j,t)}^{\mu\nu} C_{(iS)\mu\sigma}^\dagger C_{(j,t)\nu\sigma} \\
 & + \frac{U}{2} \sum_{(iS)} \sum_{\mu\nu\sigma} n_{(iS)\mu\sigma} n_{(iS)\nu\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{(iS)} \sum_{\mu\neq\nu\sigma} n_{(iS)\mu\sigma} n_{(iS)\nu\sigma} \\
 & - \frac{J}{2} \sum_{(iS)} \sum_{\mu\neq\nu\sigma} n_{(iS)\mu\sigma} n_{(iS)\nu\sigma} - \frac{J}{2} \sum_{(iS)} \sum_{\mu\neq\nu,\sigma} C_{(iS)\mu\sigma}^\dagger C_{(iS)\nu\sigma} C_{(iS)\nu\sigma}^\dagger C_{(iS)\mu\sigma} \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで、 $C_{(iS)\mu\sigma}^\dagger$, $C_{(iS)\mu\sigma}$ は symmetric unit cell i の中の原子位置 S にある軌道状態 μ , スピン状態 σ の局在電子の生成・消滅演算子である。 $T_{(iS)(j,t)}^{\mu\nu}$ は transfer integral, U は原子内クーロンエネルギー, また、 J は原子内交換エネルギーである。

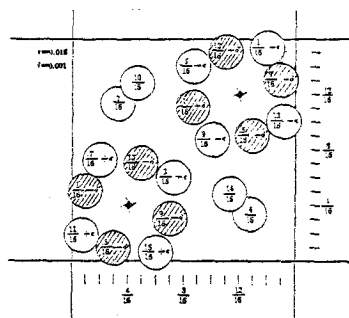
基底を波数ベクトル k の Bloch sum に変換し、RPA 近似を行なうと、以下の計算の基礎となる次のような tight binding ハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned}
H_{RPA} = & \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \neq T} \sum_{\mu \nu \sigma} T_{ST}^{\mu \nu}(\mathbf{k}) C_{S\mu \mathbf{k} \sigma}^{\dagger} C_{T\nu \mathbf{k} \sigma} \\
& + U \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \downarrow} \langle n_{MS} \rangle [C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow} + C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}] \\
& - \frac{1}{2} J_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \downarrow} \langle n_{MS} \rangle [C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow} + C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}] \\
& - J_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \downarrow} \langle \delta n_S \rangle \cos \theta_S [C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow + Q} + C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow + Q}] \\
& - J_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \downarrow} \langle \delta n_S \rangle \sin \theta_S e^{-i\phi_S} C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \uparrow + Q \downarrow} \\
& - J_{\text{eff}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{S \downarrow} \langle \delta n_S \rangle \sin \theta_S e^{i\phi_S} C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow}^{\dagger} C_{S \downarrow \mathbf{k} \downarrow + Q \uparrow}, \quad (2)
\end{aligned}$$

ここで、 $T_{ST}^{\mu \nu}(\mathbf{k}) \equiv \sum_n T_{ST}^{\mu \nu}(\mathbf{k}, n, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}$, $\langle n_{MS} \rangle \equiv \langle n_{MS \uparrow} \rangle + \langle n_{MS \downarrow} \rangle$ は原子位置 S 上の d 電子数、 $\langle \delta n_{MS} \rangle \equiv \langle n_{MS \uparrow} \rangle - \langle n_{MS \downarrow} \rangle$ は原子位置 S 上の磁気モーメントの大きさ、 θ_S , ϕ_S はその方位を示す極角と方位角である。non-collinear な反強磁性を想定しているのので、これらは一般に原子位置 S に依存している。ハミルトニアン (2) で記述される d 電子の tight-binding バンドを計算して、 $\langle n_{MS} \rangle$, $\langle \delta n_{MS} \rangle$, θ_S , ϕ_S を self-consistent に決定するのが最終目標である。

第一段階として、 α -Mn の常磁性状態の d バンドを計算した。この場合のエネルギー行列の大きさは、 145×145 であり、固有値問題は Householder 法と QL 法の組合せで解いた。計算結果をオ 3 ~ 7 図に示す。オ 3 図は対称軸に沿った 145 本の $E(\mathbf{k})$ 曲線を表わす。オ 4, 5, 6, 7 図は、それぞれ site I, II, III, IV の local densities of states である。

オ 3 図から判るように、 $E(\mathbf{k})$ 曲線はどれも \mathbf{k} 依存性が弱い。これは、29 個の原子のクラスターである symmetric unit cell の中だけで、 d 電子の状態が、ほとんど決ってしまうことを意味し、当然期待される結果である。次に、site I と II の局所状態密度 (オ 4, 5 図) は、フェルミ準位 E_F の近くに鋭い大きな山をもっているのが特徴である。フェルミ準位の位置は、Asdente と Friedel に従って、一原子当り 5.8 個の d 電子があると仮定して決めた。しかし、これは今後いろいろ実験に合うように調節すべき量である。また、site III と IV の局所状態密度 (オ 6, 7 図) は、バンドの下端と上端の近くに、それぞれ幅広い山をもつ鞍型が特徴である。これは、site III と IV のまわりの対



● site I
 ○ site II

オ 2 図 β -Mn の結晶構造

称性が低いために、結合・反結合状態の分離が明確にならなかったと考えられる。

以上の結果は、 d 電子が site I と II の上では、せまいバンドをもった局在電子のように振舞い、site III と IV の上では、比較的広いバンドをもった遍歴電子のように振舞うことを暗示している。また、site I と II の磁気モーメントが大きく、site III と IV の磁気モーメントが小さいことも、フェルミ準位近傍に局所状態密度の鋭い山があるか否かによって、定性的に理解することができる。また、symmetric unit cell の中には、同等でない 4 種の sites

があるので、もし、隣接した磁気モーメント対の間に、ほぼ同程度の反強磁性交換相互作用が働くとすれば、これらの相互作用の競合のために、collinear な磁気モーメントの配向は考えにくく、一般には、29 個の磁気モーメントが、互いにある角度をもって、様々な方向を指すであろう。すなわち、non-collinear な磁気モーメントの配向が実現するであろう。

この予想を実際に確かめるためには、(2) 式によって selfconsistent なバンド計算を行わなければならない。これは 580×580 の大型エネルギー行列の固有値問題を繰返し解くことを意味する。現在、原研にある FACOM F75, M200 計算機の主記憶装置だけでは、これは処理できないので、補助記憶装置を使い、主記憶の負担の軽減を計りながら計算を進めている。また、APU (Array Processing Unit) 付きの計算機 APU75 を使って計算のスピード・アップを計っている。 580×580 の固有値問題の場合、F75 に比べて、APU75 は、約 9 倍速くなる。

β -Mn についても、同様の計算を進めている。

文 献

- 1) A. H. Sully: "Manganese" (Butterworths, London, 1955)
- 2) S. Asano and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Jpn 31 (1971) 1000
- 3) T. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn 28 (1970) 596; T. Yamada, N. Kunitomi,

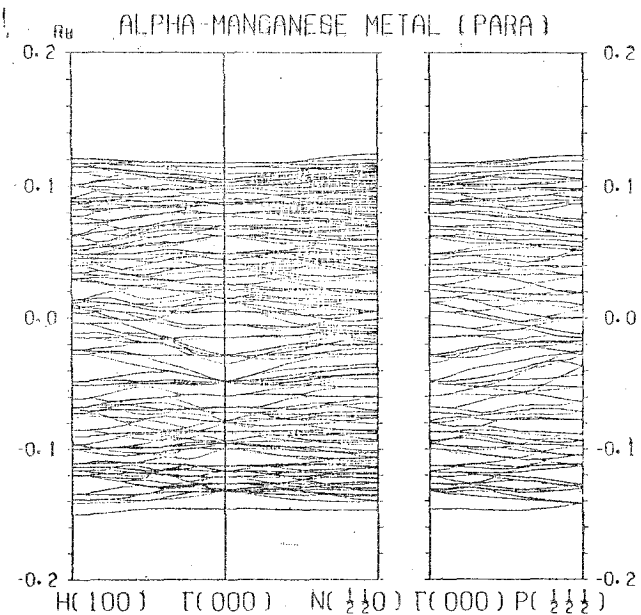
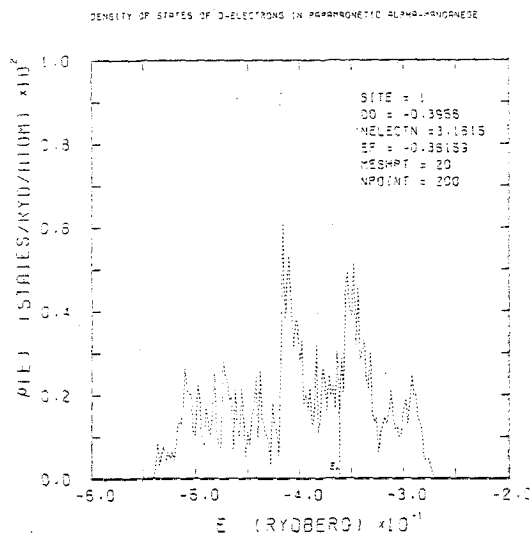


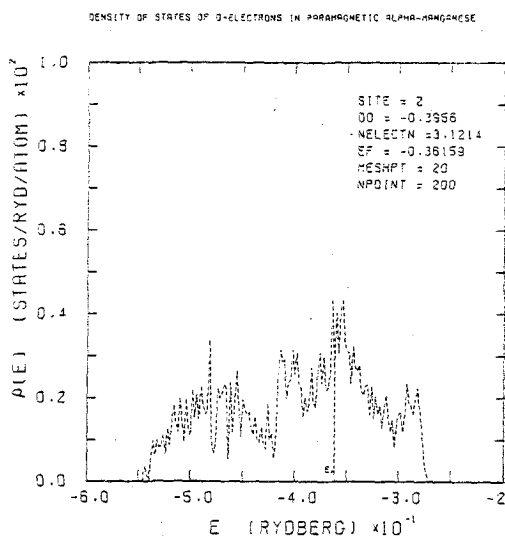
図3 α -Mn の d 電子の $E(k)$ 曲線

Y. Nakai, D.E.Cox and G.Shirane : *ibid* 28 (1970) 615 ; T.Yamada and Y. Fujii : *ibid* 28 (1970) 1503

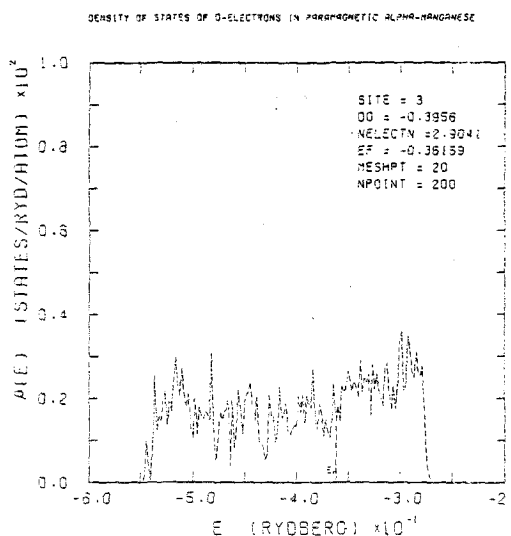
- 4) 山田・国富 : 物性 (1971) 5月
- 5) T. Kohara and K. Asayama : *J. Phys. Soc. Jpn* 37 (1974) 401
- 6) 船橋 達 ; private communication
- 7) N. Mori, T. Ukai and K. Sasaki : *Proc. of Int. Conf. on Physics of Transition Metals* (1980)



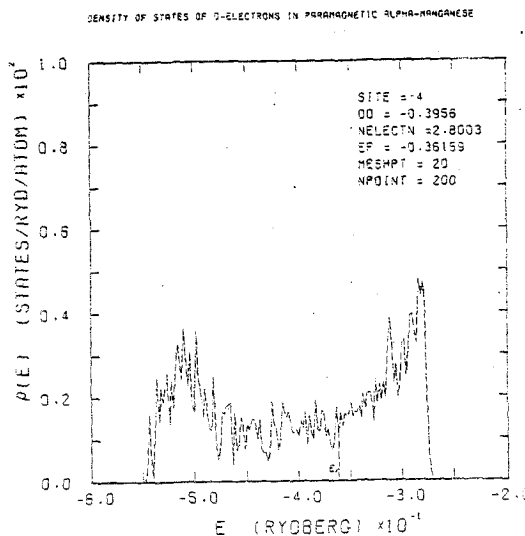
オ4図 α -Mnの Site I の LDOS



オ5図 α -Mnの Site II の LDOS



オ6図 α -Mnの site III の LDOS



オ7図 α -Mnの Site IV の LDOS